

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-153860

(43)公開日 平成10年(1998)6月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/028		G 0 3 F 7/028
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
G 0 2 F 1/1335	5 0 5	G 0 2 F 1/1335 5 0 5
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004 5 0 1
	5 0 5	5 0 5
審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願平8-325904

(22)出願日 平成8年(1996)11月22日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 カラーフィルター用感光性着色組成物及びカラーフィルター

(57)【要約】

【課題】 優れた光重合開始剤の開発とともに、該光重合開始剤を使用するCF用感光性着色組成物及びCFを提供すること。

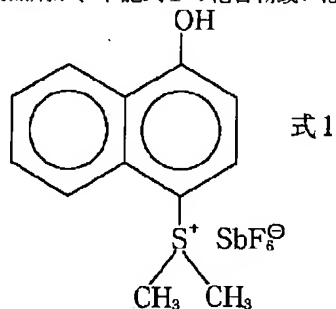
【解決手段】 着色剤、有機重合体と多官能アクリレートモノマーとを含む感光性樹脂成分、光重合開始剤及び溶剤を主成分とするCF用感光性着色組成物において、上記光重合開始剤が、下記式1の化合物或いは下記式2の化合物と、下記式3の化合物或いは下記式4の化合物と、アミン化合物とを組み合わせた3元系の光重合開始剤であることを特徴とするCF用感光性着色組成物、及び該組成物から形成されたCF。

1

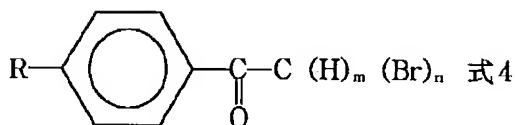
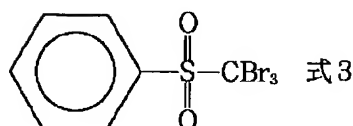
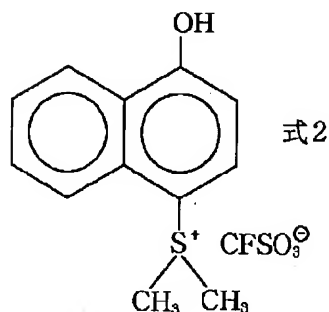
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、有機重合体と光重合性モノマーとを含む感光性樹脂成分、光重合開始剤及び溶剤を主成分とするカラーフィルター用感光性着色組成物において、上記光重合開始剤が、下記式1の化合物或いは下記*



* 式2の化合物と、下記式3の化合物或いは下記式4の化合物と、アミン化合物とを組み合わせた3元系の光重合開始剤であることを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物。



R = H、NO₂、m = 0 又は
1、n = 2 又は 3、

【請求項2】 式1の化合物或いは式2の化合物と、式3の化合物或いは式4の化合物と、アミン化合物との使用割合が、式1の化合物或いは式2の化合物100重量部当たり、式3の化合物或いは式4の化合物が5～150重量部、且つアミン化合物が5～150重量部である請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項3】 更に増感色素を含む請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項4】 増感色素が、クマリン系化合物及びスチリル系化合物から選択された少なくとも1種である請求項3に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項5】 更に分散剤を含有する請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項6】 光重合性モノマーが少なくとも1種の3官能以上のアクリレートモノマーを含む請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項7】 有機重合体が、(メタ)アクリル酸を全モノマーの20～40重量%の割合し、酸価が60～200mg KOH/gのアクリル酸系共重合体である請求項1に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物。

【請求項8】 請求項1～7に記載のカラーフィルター用感光性着色組成物から形成されたことを特徴とするカラーフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラー液晶用ディスプレイやCCDイメージセンサーに使用されるカラー※50

※フィルター（以下CFという）の作製に有用な感光性着色組成物、及び該感光性着色組成物を用いたCFに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶駆動のディスプレイにおいて、特にカラー表示をするためには液晶セル構成中のCFは最も重要な部材であることはいうまでもない。その構成はTFT、STN、TNタイプとによって若干異なるが、ガラス表面上に

- 1) 遮光用のブラック(Bk)部、
 - 2) カラー表示用のレッド(R)、グリーン(G)、ブルー(B)のマトリックス、
 - 3) カラーマトリックスを保持する透明な膜、及び
 - 4) 液晶を駆動するための透明電極膜
- の4つの部材の層からなっている。

【0003】 これらの層のうちのCFのマトリックスを構成するために種々の方法が考案されており、例えば、現状では、染色法、顔料分散法、印刷法、電着法と大きく4種が実用化されている。但し各々の方式において品質性能、低コスト化に対して固有の技術が検討されている。

【0004】 従来、顔料を用いたCFの形成方法は大きく2つに分類される。1つ目の方法は、アクリル樹脂等のベヒクル中に顔料を分散剤等により分散した塗料をガラス基板に塗布及び乾燥後、その上に感光性レジスト材料(ポジ型レジスト)を塗布及び乾燥してマスクを用いて露光後、現像してレジストのパターンを形成し、レジストパターンのない部分の着色層をエッチングにより除

去して、着色膜のパターンを得、その後不要となったレジストを剥離して1色のパターンを完成させ、この操作を必要回数繰り返してRGBからなるCFが形成される。

【0005】2つ目の方法は、顔料による着色組成物中に光重合開始剤（又は感光剤）と感光性樹脂成分を添加して該組成物を感光性化し、該着色感光性組成物を基板上に塗布、乾燥、露光及び現像を行ない、着色パターンを得る方法である。この場合の感光剤としてはビスアジド化合物やジアゾ化合物等があり、又、光重合開始剤として、アセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等が使用されているが、該着色組成物中には光を吸収する顔料が含まれており、該組成物からなる塗布層を露光しても紫外線が顔料に吸収されて、上記塗布層の光感度は低い。従って塗布層の完全硬化までにはかなりの光エネルギー並びに光照射時間を要するという問題がある。

【0006】更に上記問題を防ぐ方法として塗布層表面に酸素遮断膜を形成する方法がある。即ち、着色感光性組成物の場合には、酸素によってその光重合反応が阻害されるために、酸素雰囲気下では塗布層の表面のみで光重合が進行し、塗布層の内部までは光重合が進行しないので、CFのパターニングが困難になる。そこで通常はポリビニルアルコール等を使用して塗布層表面に酸素遮断膜を形成して上記酸素による光重合の阻害を防止する。しかしながら、この方法では、CFの製造工程が1工程増加するとともに、CF形成のように感光性組成物が着色されている場合には、塗布層の十分な重合硬化には、露光強度を必然的に増加させることが要求される。このような問題点を解決する方法として、特開平1-152449号公報には、有機重合体結合剤、多官能アクリレートモノマー、色素、光重合開始剤としてトリアジン系化合物を用いる方法が提案されている。しかしながら、このトリアジン系光重合開始剤は光酸発生剤として作用するために、多量に発生する塩素ラジカルに由来する塩酸ガスがCFの製造工程に悪影響を及ぼすという問題があり、かかる意味において上記感光性組成物の感度を低下させることなく、トリアジン系光重合開始剤の使用量を低減させる等の工夫が要求される。

【0007】その一方で、紫外線照射によりラジカルを生成させる物質は非常に多く見出されており、その作用機構も様々である。一般には2成分系の光重合開始剤が用いられる場合が多い。しかしながら、この場合の欠点

としては、発生したラジカルが重合に対して有効に働く前に、併用したもう一方の成分に対してラジカルトラップされたり、発生したラジカル同士が引付き（再結合し）、結局は単一重合開始剤系と同様の硬化度合しか示さないことが多い。しかしながら、多成分系の開始剤が見い出せれば、単一系のものより材料選択幅は格段に広がる利点がある。ところが、現状は上述の如く3成分系開始剤となると、その組合せ効果を示す具体例は少ない。

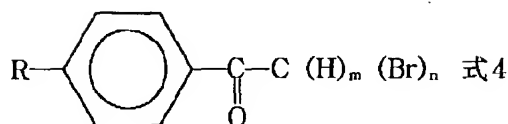
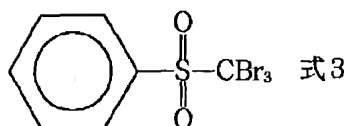
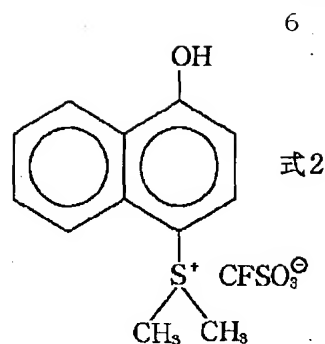
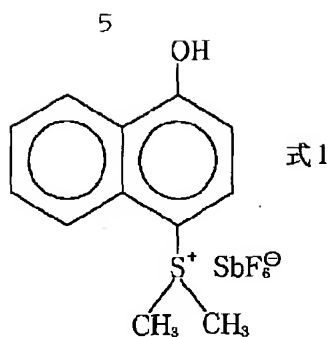
10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】その中でも、例えば、J.Potopolymer.Sci.Technol.1990,2,147.やMakromol.Chem.1991,192,1307.に示された例がある。但し、これらの例は、ケトン・アミン類・オニウム塩を組み合わせたもので、光重合に際してはその安定性に欠け、更には特にCF用途では光透過性を必要とし、基板としてガラスを使用するので、上記のこのオニウム塩を光重合開始剤として使用した場合には、上記オニウム塩の作用主波長がガラスの作用主波長と一致してしまうために、基板での作用光遮断により光重合の適合性が悪い。

20 【0009】このような意味からも3成分系でありながらも、ラジカル寿命が長く且つ効率のよい光重合開始剤が求められる。このように光重合開始剤の能力を十分活用し、高感度で、CFを作製する場合に工程が簡略で、耐光性、耐熱性及び解像性に優れた、良好なCFを製造するための技術、及び感光性樹脂成分に対して高効率に硬化作用を示す光重合開始剤の開発が望まれている。従って本発明の目的は、上記優れた光重合開始剤の開発とともに、該光重合開始剤を使用するCF用感光性着色組成物及びCFを提供することである。

30 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、着色剤、有機重合体と光重合性モノマーとを含む感光性樹脂成分、光重合開始剤及び溶剤を主成分とするカラーフィルター用感光性着色組成物において、上記光重合開始剤が、下記式1の化合物或いは下記式2の化合物と、下記式3の化合物或いは下記式4の化合物と、アミン化合物とを組み合わせた3元系の光重合開始剤であることを特徴とするカラーフィルター用感光性着色組成物、及び該組成物から形成されたCFである。



R = H、NO₂、m = 0 又は
1、n = 2 又は 3、

【0011】本発明によれば、CF用感光性着色組成物における光重合開始剤として、前記3元素系の光重合開始剤が、

1) 開始種（ラジカル又はカチオン種）生成の量子効率が
高い、

2) 照射光源の波長と開始剤の吸収帯がマッチングす
る、

3) 熱安定性が高く暗反応がない、

4) モノマーやポリマーと相溶性がよい、

5) 光硬化膜の変色や黄変性がない、及び

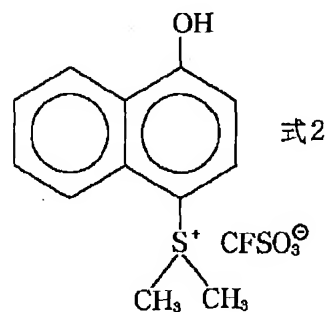
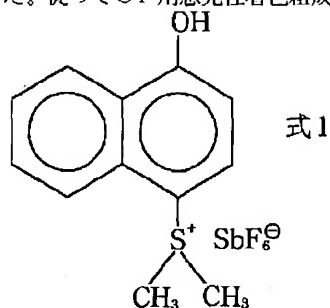
6) 安全性、経済性に優れる

という特性を見出した。従ってCF用感光性着色組成物*

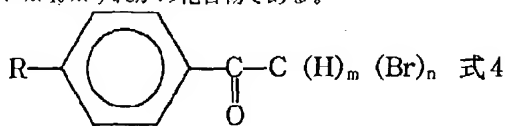
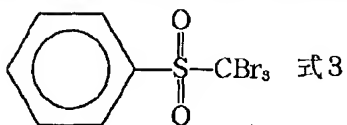
*における着色剤が、顔料であって、顔料によって光が吸
収される塗布層であっても、光重合開始剤から発生した
ラジカルが十分に感光性成分を光硬化させ、高感度でC
Fパターンの形成が可能となった。

【0012】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて
本発明を更に詳しく説明する。本発明では、CF用感光
性着色組成物の光重合性開始剤として、前記第1～3成
分を組み合わせてなる光重合開始剤系を使用することを
特徴としている。第1成分は、下記式1或いは式2のい
ずれかの化合物である。

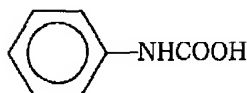
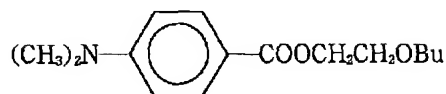
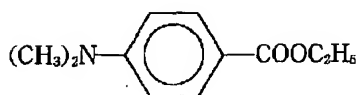
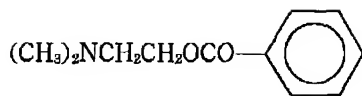


【0013】又、第2成分は、下記式3或いは式4のい※40※ずれかの化合物である。



R = H、NO₂、m = 0 又は
1、n = 2 又は 3、

【0014】第3成分であるアミン化合物としては下記
の化合物が例示されるが、本発明は下記の化合物に限定
されない。



【0015】上記第1成分～3成分の使用割合は、通常は第1成分100重量部当たり第2成分5～150重量部であり、第3成分5～150重量部であり、好ましくは第1成分100重量部当たり、第2成分30～100重量部であり、第3成分10～50重量部である。第2成分の使用量が多すぎると、組成物を調製する際の溶剤に対する第2成分の溶解度が低いので、被膜形成時に第2成分が再結晶化し、塗膜の表面荒れを起こすことや、触媒からの脱ハロゲン化物によりホトマスクを汚染する等の点で不満足であり、一方、第2成分の使用量が少なすぎると十分なラジカル発生のもとでのラジカル連鎖作用がスムーズに行われず、組成物の光感度の低下を起こす等の点で不満足である。又、第3成分の使用量が多すぎると、組成物からアミン臭が発生したり、組成物溶液の保存安定性が低下したり、過剰のアミンと樹脂との相互作用による着色黄変等が起きる恐れがある等の点で不満足であり、一方、第3成分の使用量が少なすぎると、第1或いは第2成分からの水素引き抜きが十分に行われず、光重合開始効率が低くなり、結果として組成物の光感度を低下させる等の点で不満足である。

【0016】更に本発明においては、上記3元系光重合開始剤に、更に従来から良く知られている光重合開始剤であるカルボニル化合物、ジカルボニル化合物、アセトフェノン化合物を助剂的に組み合わせてもよい。具体例としては、カルボニル化合物として、Benzophenone、Photocure81(sunko)、EpacureT7T、2,4,6-trimethylbenzophenone、methyl-0-benzoylbenzoate、4-phenyl benzophenone、4(4-methylphenyl thio)phenylethanone、3,3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone、4-(1,3-acryloyl-1,4,7,10,13-penta oxatridecyl)benzophenone、3,3',4,4'-tetra(t-butyl peroxy carbonyl)benzophenone、4-benzoyl-N,N,N-trimethyl benzene methanaminium chloride、KayacureITX、Kayacure REDET、Kayacure

8

CTX、KayacureCPTX、KayacureQTX、EsacureX15、2-benzoylmethylene-3-methylnaphthio(1,2-d)thiazoline等が挙げられる。

【0017】又、ジカルボニル化合物としては、benzil、2-ethyl anthraquinone、9,10-phenanthrenequinone、methyl- α -oxo benzeneacetate、Trigonal P121(AKZO)等が挙げられる。又、アセトフェノン化合物としては、(Ciba-Geigy)Darocure1173、Darocure1116、Irgacure2959、Irgacure184、Irgacure500、Darocure4665、Irgacure369等が挙げられる。

【0018】又、組成物を硬化させるための露光光源種の波長分布を更に広く利用することができるように、CF用感光性着色組成物の感度向上が要求される場合には、これら増感色素に対して更に別の増感色素を組み合わせ使用することが好ましい。該別の増感色素としては、例えば、シンコー技研製の5-nitroacenaphthene、1-nitropyrene、N-acetyl-4-nitro-1-aminonaphthalene、N-phenylthioacrydone、S-151、S-161、S-171、S-181、S-142、S-152、S-162、S-172、S-182、日本感光色素製のNK-1342、NK-3798、NK-1473、NKX-846、NKX-1319、NKX-1595、NKX-653、NKX-1658、NKX-2990、NKX-3906等が挙げられる。これらの増感色素は、CF用感光性着色組成物を構成する感光性樹脂成分に対して0.1～10重量%の範囲内で使用するのがよい。

【0019】又、本発明において使用する光重合開始剤に、更に従来から知られている光重合開始剤を併用してもよく、例えば、紫外線のエネルギーによりフリーラジカルを発生する化合物であって、ベンズイン、ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、又はそれらのエステル等の誘導体、キサントン並びにチオキサントン誘導体、含ハロゲン化合物としてクロロスルフォニル及びクロロメチル多核芳香属化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類、トリアジン類、フルオレノン類、ハロアルカン類、光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類、有機硫黄化合物、過酸化物質等があり、これら1種又は2種以上の組合せによっても使用することができる。併用する場合には、本発明で使用する3元系光重合開始剤の吸収分光特性を疎外しないようにすることが好ましい。

【0020】CF用感光性着色組成物の光感度を更に向上させたい場合には、更に増感色素としてはスチリル系化合物或いはクマリン系化合物を併用することが好ましく、具体的には、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジエチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3,3-3Hインドール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)-3,3-3

Hインドール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノスチリル)ベンゾイミダゾール等が挙げられる。

【0021】又、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4,6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-N,N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ(c)クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル(1)ベンゾピラノ(9,9A,1-gh)-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1,2,3,4,5,3H,6H,10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ(1)ベンゾピラノ(9,9a,1-gh)-キノリジン-10-オン等が挙げられる。

【0022】本発明のCF用感光性着色組成物においては着色剤として顔料を使用することが好ましく、使用される顔料としては、従来のCFの製造に使用されている公知の顔料はいずれも使用することができる。具体的には、例えば、有機顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、縮合アゾ系、アンスラキノン系、ペリノン・ペリレン系、インジゴ系、チオインジゴ系、イソインドリノン系、アゾメチン系、アゾメチンアゾ系、ジオキサジン系、キナクリドン系、アニリンブラック系、トリフェニルメタン系、カーボンブラック等が挙げられる。その内で特に好適な顔料として、赤色(レッド)としてC. I. No. 9、C. I. No. 97、C. I. No. 122、C. I. No. 123、C. I. No. 149、C. I. No. 168、C. I. No. 177、C. I. No. 180、C. I. No. 192、C. I. No. 215等、緑色(グリーン)としてC. I. No. 7、C. I. No. 36、青色(ブルー)としてC. I. No. 15、C. I. No. 22、C. I. No. 60、C. I. No. 64等が挙げられる。

【0023】更に顔料を単独でなく、複数組合せてCF用感光性着色組成物の分光補正を行なう必要があり、この場合には、分光補正に有用な顔料として以下のようなカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)でピグメントに分類されている化合物が挙げられる。C. I. ピグメント イエロー 24、C. I. ピグメント イエロー 31、C. I. ピグメント イエロー 53、C. I. ピグメント イエロー 83、C. I. ピグメント オレンジ 43、C. I. ピグメント レッド 105、C. I. ピグメント レッド 149、C. I. ピグメント レッド 176、C. I. ピグメント レッド 177、C. I. ピグメント

ント Violet 14、C. I. ピグメント Violet 29、C. I. ピグメント ブルー15、C. I. ピグメント ブルー15:3、C. I. ピグメント ブルー22、C. I. ピグメント ブルー28、C. I. ピグメント グリーン15、C. I. ピグメント グリーン25、C. I. ピグメント グリーン36、C. I. ピグメント ブラウン28、C. I. ピグメント ブラック1、C. I. ピグメント ブラック7等である。

【0024】更に本発明において、これらの顔料は乾燥した微粉末状の他、水性ろ過ケーキ或いは水性懸濁液の状態でも使用することができる。尚、使用する顔料は、後述の分散剤及び/又は有機重合体によって予め分散処理しておくことが好ましい。

【0025】本発明のCF用感光性着色組成物は、更に必要に応じて顔料の分散剤を含有することができる。顔料の分散剤としては、広範囲のものから適宜選択して使用することができ、例えば、界面活性剤、顔料の中間体、染料の中間体、ソルスパース等が使用される。分散の際の組成の割合は、特に限定されるものではないが、後述の有機重合体に対する顔料の添加量は50~150重量%程度であり、分散剤は顔料の1~10重量%程度である。但しこの分散剤は、CF用感光性着色組成物中に使用する顔料を均一に分散させ且つ顔料の凝集を防ぐ働きがなければならない。従って、分散剤自身も製造するCFの諸物性を阻害するようなことがあってはならず、更にはCFの耐熱性及び黄変性も考慮して選択する必要がある。

【0026】更に本発明で使用する有機重合体の量は、顔料100重量部当り約3~40重量部、好ましくは約5~30重量部の範囲が好ましい。本発明で使用する有機重合体は、画素を形成する着色被膜のアルカリ現像液に対する現像性、被膜形成材、CF用感光性着色組成物の粘度調整剤及び顔料の分散安定剤として作用する。このような目的のために好適に用いられる有機重合体としては、広範な種類の有機重合体の中から、顔料分散性が良く、又、光重合性モノマー、光重合開始剤との相溶性が良く、アルカリ現像性、有機溶剤溶解性、強度、基板密着力、軟化温度等が適当な有機重合体を選ばれる。

【0027】具体的には、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリロイル基を持つ感光性モノマー、及びオリゴマー等が挙げられる。更には、ポリメタクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロアレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体又はそのハーフエステル、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸

エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル等の共重合可能なモノマー群から選ばれた、ガラス転移点が35℃以上である共重合体等が挙げられる。

【0028】これらの中で特に好ましい重合体は(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体、スチレン・無水マレイン酸共重合体、及び該共重合体とアルコール類の反応物、更にはアクリル酸、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートとの3系共重合体である。上記3系共重合体の共重合比は任意であるが、例えば、好ましい範囲は全体を100モルとした場合、(メタ)アクリル酸約20~40モル、スチレン約25~45モル、及びベンジル(メタ)アクリレート約10~50モルの共重合体である。該共重合体は前述の分散剤とともに感光性着色組成物中の顔料の安定化を図る目的をも有し、その分子量は約1万~7万の範囲が好ましい。又、適度なアルカリ現像性を付与するためには、その酸価が約60~200mg KOH/gの範囲であることが好ましい。

【0029】上記3系共重合体の共重合比率並びに酸価のバランスが悪いと、CF用感光性着色組成物からなる塗布層の露光・現像後において、パターン解像はされるが、アルカリ現像液に対する耐性がなく解像パターン面に小さなしわやクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に起こることによって、最終的にはガラス基板面から着色層の剥離を引き起こすことが鋭意検討の結果わかった。

【0030】本発明のCF用感光性着色組成物の感光性樹脂成分として使用する光重合性モノマーの一例である多官能(メタ)アクリレートモノマーは、本発明のCF用感光性着色組成物の主剤をなすものであり、例えば、エチレングリコール(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリントトラ(メタ)アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの成分は単独又は混合物として使用される。

【0031】これらの多官能(メタ)アクリレートモノマーは少なくとも1種の3官能以上のモノマーを含むことが好ましく、その含有量は多官能(メタ)アクリレートモノマー中において約30~95重量%を占める割合である。又、これらの多官能(メタ)アクリレートモノマーには、反応希釈剤としてメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)ア

クリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドン等の単官能性モノマーを添加することができる。

【0032】本発明で用いられる溶剤としては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メトキシアルコール、エトキシアルコール等のセロソルブ系溶媒、メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノール等のカルビトール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶媒、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶媒、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性アミド溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の不飽和炭化水素系溶媒、n-ヘプタン、n-ヘキサン、n-オクタン等の飽和炭化水素系溶媒等の有機溶媒が挙げられる。

【0033】これらの溶媒のうち、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート系溶媒、メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテート等のカルビトールアセテート系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒が好ましい。

【0034】上記本発明のCF用感光性着色組成物において、組成物中に占める顔料の割合は、組成物の固形分の約40~75重量%であり、好ましくは約45~70重量%である。顔料が約40重量%未満であると、各着色膜(画素)の着色力が不十分であり、鮮明な画像の表示が困難である。一方、顔料が約75重量%を超えると、各着色膜における光透過率が不十分となる。顔料はその種類、粒径、分散の状態等によって着色力、透光性等の各種光学的性質が変化するので、R、G、B及びBkとして選択した特定の顔料の物性に従って使用量を決定する。使用量の決定基準は形成される着色膜の光透過率が約80~90%となる量である。但しBkの場合には透光性は要求されない。

【0035】各着色膜の光透過率の測定は、2枚の偏光板の間に測定試料を置き、偏光軸が平行の時と、垂直の時との輝度を求めて行う。光線の測定波長はR部は610nm、G部は540nm、B部は450nmでそれぞれ測定した。更にBkに関してはマイクロデンシトメータによってO.D. 値として測定した。CF試料の膜厚は約1.5μmのものを使用した。

【0036】又、本発明のCF用感光性着色組成物を構成する多官能(メタ)アクリレートモノマーの量は、顔料以外の被膜形成組成物中において約20~60重量%を占める割合であり、好ましくは約30~50重量%を占める割合である。多官能(メタ)アクリレートモノマーが約20%重量未満であると、形成される着色膜の接着強度、耐熱性等の各種物理的強度が不十分であり、一方、多官能(メタ)アクリレートモノマーが約60重量%を超えると、CF用感光性着色組成物の安定性が低下するとともに、形成される着色膜の可撓性が不十分となる。

【0037】更にCF用感光性着色組成物の現像液に対する溶解特性を向上させるためにも、上記の割合は必要であり、この割合から外れるとパターン解像はされるが、モノマー硬化速度が大きくなり、着色パターン周囲に対してスカムやひびを生じる。又、有機重合体とモノマーとの比率も最適化されないと同様な現象がおり、極端な場合には部分的な膨潤・剥離からくる着色膜の再付着が生じ、正確な着色膜のパターン形成を阻害することが種々検討の結果わかった。

【0038】又、本発明のCF用感光性着色組成物を構成する有機重合体の量は、顔料以外の被膜形成組成物中において約5~80重量%を占める割合であり、好ましくは約10~60重量%を占める割合である。有機重合体の量が、約5重量%未満であるとCF用感光性着色組成物の基板に対する塗布適性が低下するとともに、形成された着色膜のアルカリ現像液に対する現像性が不十分で、形成される着色膜の接着強度、可撓性が不十分であり、一方、有機重合体が約80重量%を超えると、ポストバーク後の着色膜の膜減率の増加、光硬化着色膜内部の未硬化量の増加による被膜硬度の減少等の面で不十分になる場合がある。

【0039】又、本発明のCF用感光性着色組成物を構成する光重合開始剤の量は、顔料以外の被膜形成組成物中において約5~35重量%を占める割合であり、好ましくは約10~30重量%を占める割合である。光重合開始剤の量が約5重量%未満であると、CF用感光性着色組成物の感度が低下すると共に、形成される着色膜の接着性及び可撓性の面で不十分になる場合がある。

【0040】尚、光重合開始剤は、顔料を十分に分散させた前記の多官能(メタ)アクリレートモノマー及び有機重合体からなる樹脂組成物に最初から添加しておいてもよいが、上記樹脂組成物を比較的長期間保存する場合

には、使用直前に樹脂組成物中に光重合開始剤を分散或いは溶解することが好ましい。尚、本発明のCF用感光性着色組成物は、上記成分を必須成分とするが、CF用感光性着色組成物の塗布適性、感度、被膜の架橋密度等を調整する目的で、各種有機溶剤、各種ポリマー、増感剤、連鎖移動剤等、当該技術分野で公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。

【0041】本発明のCF用感光性着色組成物は、前記各成分及び適当な有機溶剤を配合し、例えば、ペイントシェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、ボールミル、アトライターミル、2本ロールミル等の分散機を用いて分散することによって得られる。得られるCF用感光性着色組成物は、有機溶剤が媒体となっている塗工液又はインキ状態であって、必要に応じて使用直前に有機溶剤を加えて希釈して使用してもよい。

【0042】更に、この時にポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤等の顔料分散剤、アントラキノン系、ペリレン系、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機色素にアミノ基、カルボキシル基、スルホン酸塩基、カルボン酸アミド基、水酸基等の置換基を導入した有機色素の誘導体等を加えると、顔料の分散性や分散安定性が良好になり好ましい。これら顔料分散剤や有機色素の誘導体は、顔料100重量部に対して50重量部以下で用いるのが好ましい。

【0043】上記のCF用感光性着色組成物を用いてCFのパターンを形成する方法は、従来公知の方法でよく、例えば、適当な順序でR、G、B及びBkの該感光性着色組成物を透明基板上にスピンコート、低速回転コーターやロールコーターやナイフコーター等を用いて全面コーティングを行なうか、或いは各種の印刷方法による全面印刷又はパターンよりやや大きな部分印刷を行い、予備乾燥後フォトマスクを密着させ、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、遠紫外線灯、可視光レーザ等の光源を使用して露光、硬化を行なってパターンを焼付ける。

【0044】次いでこの光照射された塗膜をアルカリ水溶液(炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等の有機アルカリ等の塩基の水溶液)、有機溶剤(トリクロロエチレン、パークロロエチレン、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチルセロソルブアセテート等のエステル類)流水或いはシャワー水中で現像及び水洗を行ない、未硬化部分を溶解させる。各色についてこの工程を繰り返す。必要に応じポストバークを行なうことによりCFのパターンを形成させることができる。

【0045】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

透明基板として、低膨張ガラス（コーニング社製）を中*

*性洗剤による洗浄、水洗、脱脂、オゾン及び光洗浄したものを用いた。又、青色顔料分散液として以下に示すものを用いた。

- ・ C. I. ピグメントブルー15 + C. I. ピグメントバイオレット23
10.0g
- ・ ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体物 3.0g
(共重合比率1:1:1、分子量約3万(分子量分布Mw/Mn=1.7))
- ・ 分散剤 Disperbyk161 (ビックケミー社製) 1.0g
- ・ ポリエチレングリコールモノメチルエチルアセテート (PGMEA)
70.0g

上記組成物を2本ロール等で混練分散し、更にPGMEA ※分散して顔料分散液とした。

A希釈溶剤を加えペイントシェーカー、ビーズミル等で※ 【0046】

- ・ 顔料分散液 (青色) 84.0g
- ・ ベンジルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体物 5.0g
(共重合比率1:1:1、分子量約3万(分子量分布Mw/Mn=1.7))
固形分40% (3-メトキシブチルアセテート溶液))
- ・ トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬製) 7.0g
- ・ DPHA (ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬製)
2.0g
- ・ 式1の化合物 (みどり化学製) + 式2の化合物 (Aldrich製) + 2,2-(methylamino)diethanol (Aldrich製、2-MDEAと略) + イルガキュアー36
3.0g
- ・ エチルセルソルブアセテート 40.0g

上記の配合で各成分を混合しペイントシェーカー、ビーズミルで分散して本発明のCF用感光性着色組成物とした。

【0047】上記CF用感光性着色組成物中の顔料分散粒子径は d_{50} (d_{50} は全粒度分布幅の50%平均分布を示す分散粒子径を表す)で $0.5\mu\text{m}$ 以下になるように分散した。粒子径並びに粒度分布の確認は日機装 (株) 社製マイクロトラックUPA粒度分析計で行った。更に顔料のみを下記のように変更し、その他は上記と同様の処方によって、R、G、B及びBkの各色の本発明のCF用感光性着色組成物を得た。

【0048】(使用顔料)

★
40

R	C.I.ピグメントレッド177
	C.I.ピグメントイエロー83
G	C.I.ピグメントグリーン36
	C.I.ピグメントイエロー83
B	C.I.ピグメントブルー15
	C.I.ピグメントバイオレット23
Bk	カーボンブラック

【0049】CF用感光性着色組成物をガラス基板上にスピンコーティング法によって $1.0\mu\text{m}$ になるように塗布した。膜厚は触針式法によるデックタック装置で計測した。CF用感光性着色組成物を塗布後、CR乾燥機にて約 100°C で3分間のプリバークを行い、続けて細線パターンを施したマスクを介して、アライナーによって50から $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ まで露光量を変化させて画素パターンを焼き付けた。光エネルギーの測定は

ウシオ製薄型紫外線光量計を用いて行った。

【0050】現像は、自動現像装置を使用しKOH濃度0.1重量%水溶液（現像液温度23～25℃）によって未露光被膜を溶解させた後水洗した。現像は均一な溶解型を示した（R、G、B及びBkの各色のCF用感光性着色組成物に対しても同様であった。）。更にこの未露光被膜の溶解速度は本現像液条件で現像液1リットル、1分間当り110mgの溶出であった。パターン細線を顕微鏡により確認後、ポストバーク200℃で60分間行った。この操作をRGB及びBkのそれぞれについて行った。R、G及びB色に関しては感度約100mJ/cm²以下でBkについては約230mJ/cm²であった。光感度については光学濃度0.05を1段目として、1段ごとに光学濃度が0.15ずつ増加する21段のステップタブレットを用いて評価した。形成されたパターン細線はスカム等がなくエッジ形状も正常で、赤は1.0μm、緑は1.5μm、青は1.2μm、黒は2.5μm以下でラインアンドスペースのパターンが解像されていた。更にポストバーク後の膜減率は10%*

*以下であることを確認した。

【0051】実施例2

（感度比較例）（開始剤化学種の最適化検討）

実施例1の光重合開始剤の化学種のみを変更した。その他は実施例1と同様にしてCFを形成して、同様にして評価を行った。評価は特に現像特性を重視し、見かけ感度にも関与する基板密着性についても併せて行った。その結果を以下の表1に示す（特に断わりのない限りB顔料分散での結果である。）。基板密着性に関しては、カッター等により、測定硬化膜を1mm角のマスキング100個について、セロテープ接着剥離によるテストで、剥離せず基板面に残ったマスキングの個数より85個以上を◎、75以上を○、60以上を△、それ以下を×とした。着色硬化膜の表面荒れに関しては、現像後の画素を偏光フィルター付顕微鏡で反射観察した場合に視野錯乱等による白化がある場合を×、表面散乱が観察されない場合を○とした。

【0052】表1-1

No.	開始剤化学種	感度 (mJ/cm ²)
1 (比)	式1の化合物 (商品名NDS-103、みどり化学製、CAS No. [110098-97-0])	370
2 (比)	式2の化合物 (商品名NDS-105、みどり化学製、CAS No.なし)	350
3 (比)	式3の化合物 (トリプロモメチルフェニルスルホン、Aldrich製)	300
4 (実)	式1の化合物+式3の化合物+2-MDEA (1.0:1.0:0.2)	150
5 (比)	式2の化合物+2-MDEA (1.0:0.5)	270
6 (実)	式1の化合物+式4の化合物+I-369+2-MDEA (0.3:0.2:0.3:0.2)	100
7 (実)	式1の化合物+式3の化合物+式4の化合物+2-MDEA (0.3:0.3:0.3:0.1)	100

上記表において略号は以下の意味である。

(比)・・・比較例

(実)・・・実施例

2-MDEA・・・2, 2'-(メチルアミノ)ジエタノール、Aldrich製

※式4の化合物・・・2, 2-ジプロモアセトフェノン又

40 は2, 2-トリプロモアセトフェノン、Aldrich製

【0053】表1-2

※

19		20	
No.	現像特性	基板密着性	膜面荒れ
1 (比)	表面硬化のみ	◎	○
2 (比)	溶解 (均質)	×	○
3 (比)	表面硬化のみ	◎	○
4 (実)	溶解 (均一)	◎	○
5 (比)	溶解 (粒状)	△	○
6 (実)	溶解 (均一)	◎	○
7 (実)	溶解 (粒状)	◎	○

【0054】パターン細線はスカム等なくエッジ形状も正常であり、更にポストバーク後の膜減率は10%以下であることを確認した。Bkでの系においては、絶対的に遮光性が高く感度が低下するが、光増感剤の複合使用で感度改善をはかった。その場合の増感色素としてアクリジン系色素、アントラセン系色素、クマリン系色素やアミン類の0.1~0.3重量%添加によって更に光重合促進効果があることが確認された。

【0055】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、本発明で使用する3元系光重合開始剤は、露光によって発生するラジカル寿命が長く、発生するハロゲンラジカルを再度、重合反応系に使用するという、連鎖的な機構*

で感光性組成物の光重合が進行するために、重合反応系内で最終的にラジカルが消費され尽くすまで光重合を進行させることができる。そのために煩雑な酸素遮断膜を必要とせず、感光性組成物を高感度に光硬化させることができる。従ってCF製造工程が簡略化されるとともに、CF層の基板密着性に優れ、硬化膜面の荒れの少ないCFの製造が可能になった。又、顔料種をカーボンブラックにした場合、低コストで反射率の低い更に解像性の高いCF用のブラックマトリックス形成用感光性樹脂組成物を得ることができる。更にはフォトリソ法を応用しCF製造が可能であり、該CFを用いることによって更に高品位で且つ高耐久性の液晶カラー表示体を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G03F 7/027
G09F 9/00
// C08F 2/50

識別記号
502
321

FI
G03F 7/027 502
G09F 9/00 321E
C08F 2/50